



TITLE:

# スチロール並にセテンの合成に就て

AUTHOR(S):

小田, 良平

---

CITATION:

小田, 良平. スチロール並にセテンの合成に就て. 化学研究所講演集  
1947, 14: 84-96

ISSUE DATE:

1947-03-10

URL:

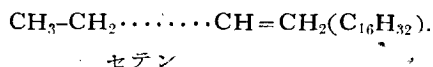
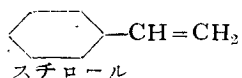
<http://hdl.handle.net/2433/73758>

RIGHT:

## スチロール並にセテンの合成に就て

小 田 良 平

スチロールの重合物は優秀な電気絶縁性を有する有機合成樹脂でありセテンの重合物は航空機用潤滑油の原料として適してゐるものである。



此の事はすでによく知られてゐる事であるがスチロールが多く合成樹脂の中で如何に優秀な電気絶縁材料であるかを示すと第1表の通りである。

## (第 1 表)※

又合成潤滑油に関しては種々の性質が要求されるが詳細な事は目的外の事であるから省略するとして、單に粘度指數の點から見てセテン或はセテンに類するオレフィンが合成潤滑油の原料として適切であるかを示すと第2表の通りである<sup>(1)</sup>。

## (第 2 表)

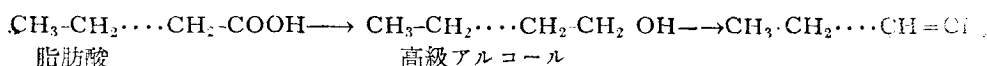
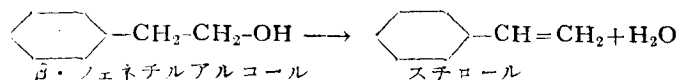
即ち第2表からわかる様に低分子のオレフィン、二重結合の分子の中央にあるオレフィン、側鎖を有するオレフィン又は環狀のオレフィン等の重合物が單に粘度指數の上から見て如何に悪いかが一目で瞭然とする。即ち合成的に優秀なる潤滑油を得るためには専らセテン或は之に類するオレフィンを合成して來て之を重合せしめるのが最も適切な合成法となるのである。

スチロールの重合物は無線通信用絶縁材料として要望されてゐるものであり合成潤滑油も我國の現状として必要不可欠のものであり兩者共に戦争目的に重要な役割を演ずるものである事は言ふまでもない。有機合成化學者に課せられた問題は外にも多々あるが以上の二者はその中でも屈指の重要物である。

處が此兩者の化學構造を見ると兩者共に二重結合を分子の端に有するオレフィンである。従つてその合成法は必然的に類似性がある筈である。筆者は此點に留意して兩者の合成を互に比較検討しつつ研究を行つてをり以下此點に關して行つた若干の研究結果を述べて見たいと思ふ。尤もセテン或は之に類するオレフィンを合成する原料としては天然乃至は合成の石油のパラフィン類、天然油脂よりの脂肪酸が考へられるが主として脂肪酸を原料とする方法について述べる事にする。尚又脂肪酸を原料としてのセテンの如き オンフィンを合成する方法の中には未だ發表を許されない而も優秀な簡単な方法もあるが此點にふれる事の出来ない事を豫め御断りしておく次第である。

## 1. 第 一 合 成 法

※表はすべて最後にまとめて記載す

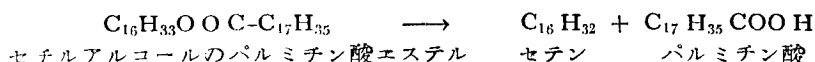


先づ オレフィンの合成の最も普通の方法と考へられるものにアルコールの脱水法が考へられる。即ちスチロールに於ては  $\beta$ -フェネチルアルコールの脱水によつて收量よくスチロールが得られる。原料の  $\beta$ -フェネチルアルコールの合成法も比較的簡單でスチロールの工業的合成法としては此の方法は最も有望のものである。一方セテンの合成法としても此の方法は相當有望で最も確實に潤滑油に到達し得る方法である。高級アルコールは脂肪酸エステルを銅或は Cu-Chromite乃至は コバルト觸媒を用ひ、高壓水素下還元を行ふことによつて90%前後の收量で得られる<sup>(2)</sup>外、天然には抹香鯨油中に不鹼化物として40%近く含まれてゐる。之を原料としてオレフィンを得る脱水剤としては五酸化磷が最も適してゐる。然し脂肪酸乃至はそのエステルを相當する第一級アルコールに還元する事は水素初壓100氣壓以上、溫度300°附近を要し特殊の耐高壓装置が入用な關係上セテンの大量生産には難點がある。又天然産の抹香鯨油も時局柄多量收穫も期待出来ないのでは本方法はセテンの合成法としては最良の方法ではあるが原料的に少い事が難點となる。

椰子油を高壓接觸還元して得られる高級アルコールを五酸化磷を用ひて脱水し得られたオレフィンを無水鹽化アルミニウムにて重合せしめ潤滑油にまで至らしめた實驗結果の一例を示すと次の表である。

(第 3 表)

高級アルコールの脱水剤として五酸化磷の外に例へばエチルアルコールからエチレンを合成する様な脱水剤も使用出来ない事もないが高級アルコールの脱水法の特種な方法としてKraftの方法<sup>(3)</sup>がある。之は高級アルコールの高級脂肪酸エステルを500~600mmの弱減壓で蒸溜すると次の式の様にオレフィンと脂肪酸に分解するのである。



即ち所謂蠟エステルの蒸溜によつてセテンと脂肪酸とに分解する事である。之について行つた實驗結果の一例を示すと次の様である。

(第 4 表)

而して此の方法では上式の通りに分解蒸溜が起るとセテンの收量は46.5%となるが實際は得られるオレフィンの收量は之以上である。之は此分解蒸溜の際に脂肪酸の方も確に分解してオレフィンとなる事を示すものである。此は却つて好都合の現象である。而して又此の分解蒸溜に於てはHurd<sup>(4)</sup>が低級脂肪酸エステルの熱分解に示してゐる様な副反應も多分起つてゐる事も考へられる。

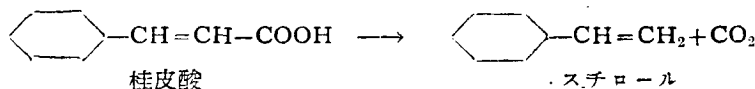
又此の第一合成法に類似した方法と考へられる方法に次の如きものが考へられる。

(1). 高級アルコールの脱水と同時に重合を行はしむる方法<sup>(9)</sup>

(2). 亜鉛及鹽化亜鉛を觸媒として用ひ脂肪酸を還元し同時に脱水して オレフィンとする方法<sup>(10)</sup>

之等の方法は必要にせまられて生れた我國獨特の方法と謂ひ得る興味ある方法であるが筆者の研究でないので單に紹介に止めておくがいづれも高壓を使用する點に於て難點がある。

## 2. 第 二 合 成 法



ステロールの合成法として桂皮酸の乾溜法が昔より知られてゐる。此の方法は桂皮酸は所謂パーキン反應で比較的容易に得られるものであるが乾溜に際してのステロールの収量が悪く、30%位であるのでステロールの工業的製法としては問題にならない。單に實驗室的に純粹のステロールを得る便利な方法とされてゐる。

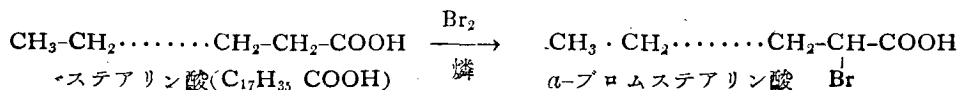
さて一般にカルボン酸は非常に安定な化合物で之を高温に加熱してもそのカルボキシル基を炭酸瓦斯として容易には放たないものである。従つて一般高級脂肪酸から此の方法でオレフィンを合成する事は甚だむづかしい事である。日本の特許に活性白土、アルミナ等を觸媒として特殊の魚油脂脂肪酸を分解、脱カルボキシル基を行ふ方法も見受けられ<sup>(11)</sup> 合成潤滑油の一製造法として相當重視はされてゐる様であるが合成化學的に見て餘り興味のあるものではない。

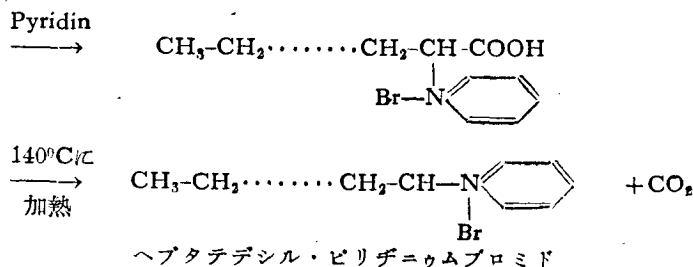
然るに一般にカルボン酸に於てその $\alpha$ の位置の炭素に電氣的に陰性基が導入されるとカルボキシル基が容易に炭酸瓦斯として脱離される事が實に多くの例で知られてゐる。二、三の例を示すと次の様である。

### (第 5 表)

此原理に従つて高級脂肪酸の $\alpha$ の位置に電氣的陰性基を導入してカルボキシル基を炭酸瓦斯として脱離し得るものとして原料の脂肪酸が飽和脂肪酸であれば得られるものは飽和パラフィンであり原料脂肪酸が分子の中央に二重結合を有する不飽和酸であれば得られるオレフィンは分子の中央にやはり二重結合を有するものとなりセテンに相當するオレフィンは得られないと一見考へられる。而も $\alpha$ -位置に導入された陰性基は依然として脱炭酸の後にも残つてゐる筈である又桂皮酸の様に $\alpha$ - $\beta$ 間に二重結合を有する脂肪酸なればセテンに相當するオレフィンが得られると考へられるが $\alpha$ - $\beta$ 、不飽和カルボン酸は合成容易でなく且つ出來たとしても此の分解蒸溜によるセテンの収量は桂皮酸からステロールの収量が悪いのと同様に悪く問題にならないだらうと想像される。

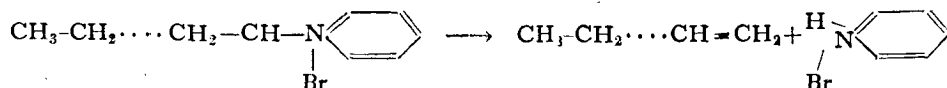
處がここに甚だ興味ある研究があり合成化學的に見て甚だ重要なセテンの合成法がある<sup>(12)</sup>。





即ちステアリン酸を常法に従ひ赤磷を觸媒として臭素化すると容易に $\alpha$ -ブロムステアリン酸が得られる。次に之に計算値よりやゝ過剰のビリヂンを加へて $140^\circ\text{C}$ 附近に加熱すると容易に炭酸瓦斯が定量的に放出されて逆石鹼たるヘプタデシルビリヂニウムブロミドが得られるのである。此の事實は別にドイツ特許<sup>(9)</sup>にも記載されてゐるのが我國に於て獨立的に見出された研究結果である。

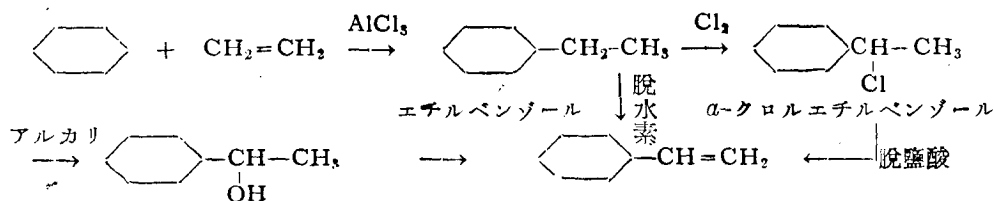
かゝる簡単な方法で脂肪酸のカルボシル基が脱離されて逆石鹼が出来るとなると之からセテンに相當するオレフィンの合成まで容易に達し得る事が容易に考へられる。即ち一般にアルキルハライドから脱鹽酸を行つて二重結合を作る方法としてアルキルハライドをビリヂン又はキノリンの如き第三級アミンと加熱すればよい事が古くから知られてゐる(之が後にのべるスチロールの有力な合成法ともなる)。而して此の際中間に逆石鹼が出来て次に脱ハロゲン酸が起ると考へられる<sup>(10)</sup>。



事實此の高級逆石鹼を高温( $220\sim 240^\circ\text{C}$ )に加熱するとセテンに相當するオレフィンとビリヂンのハロゲン酸鹽とに好收量で分解する。ビリヂンは廻收すれば繰返して使用出来る。此の方法は臭素を使用する事と、廻收されるにしてもビリヂンを使用する二點に於て工業的方法として難點がある。之に關して臭素の代りに鹽素を使用し得れば良く、更にビリヂンの代りに更に多量に安價に入手し得る藥品があれば甚だ有望である。山下氏は種々苦心の結果鹽素を以て臭素に置換する事に成功した。<sup>(11)</sup>又ドイツの<sup>(12)</sup>特許によるとビリヂンの代りにアエリン等を用ひ得られると言ふ。記載もあるが實際實驗して見るとアエリンでは都合よく反應しない、ビリヂンを用ひて潤滑油にまで到達した實驗結果の一例を示すと次の表である。

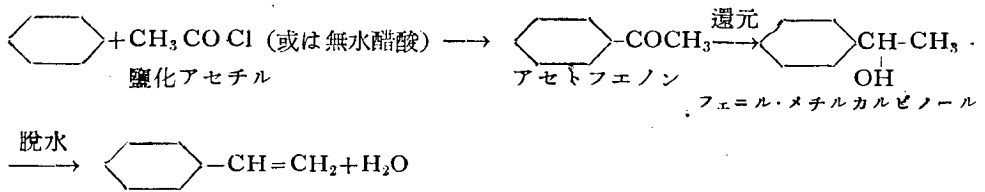
(第 6 表)

### 3. 第 三 合 成 法



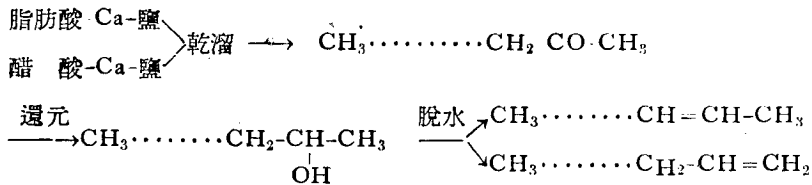
本方法はスチロールの工業的合成法の有力な一方法である。然し之に相當する脂肪酸よりセテンに相當するオレフィンの合成法はないわけである。強いて言へばパラフンを鹽素化して次に脱鹽酸するオレフィンの製法が之に相當する事になるが鹽素は此場合必ずしも分子の端に入るものではなく従つて得られるオレフィンはセテンの如く末端に二重結合の存在するものではない。

#### 4. 第四合成法



本方法もスチロールの工業的合成法として有力な方法である。アセトフェノンがやや高價<sup>u</sup>つく缺點がないでもないが比較的簡単に純粋なスチロールが得られる。アセトフェノンのフェニル・メチルカルビノールへの還元には普通には Meerwein-Ponndorf の Al-イブプロビラートを用ふる方法<sup>(18)</sup>或は Cu-Chromite 觸媒を用ふる高壓接觸的還元が用ひられる。

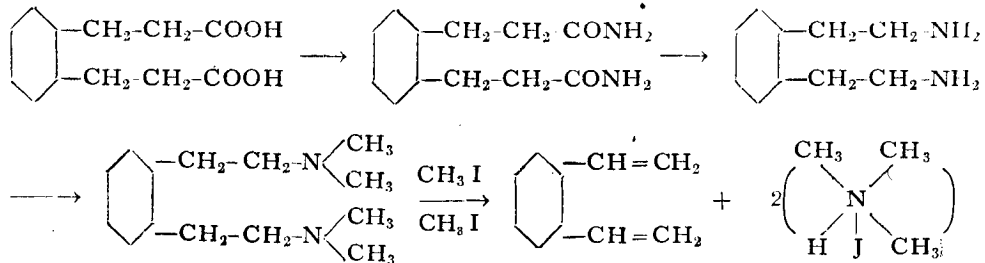
此のスチロールの合成法に相當するセテンの合成法として次の様な合成法が考へられるが



未だ研究に着手されてゐない。

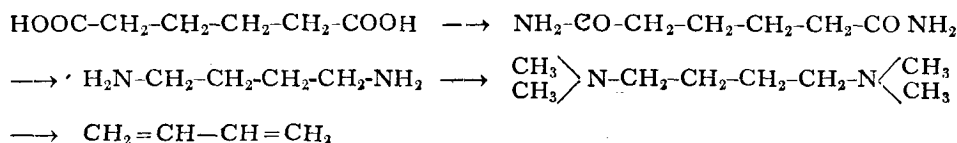
#### 5. 第五合成法

K, Fries<sup>(16)</sup>はオルソ・チヴィニルベンゾールを合成するのに次の様な合成法を用ひてゐる。

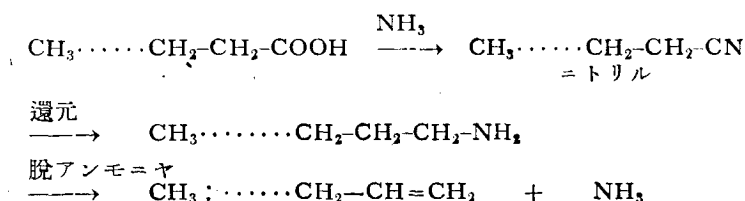


本方法はスチロールの合成法としては原料の入手し難い關係から勿論問題にはならない方法

であるが二重結合の生成法として昔から用ひられてゐる手段であり例へばアデピン酸からブタデエンを合成するにも用ひられた方法である。

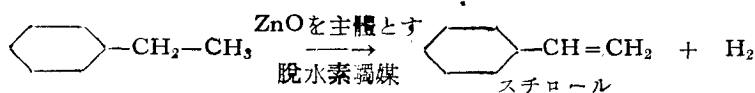


而して本方法は結局に於てアルキルハライドからピリジンその他の第三級アミンの助けによつて途中に第四級アンモニウム鹽(逆石鹼)を生成せしめ次いで脱ハロゲン酸によつて二重結合を作らしめる方法……第二合成法と一致する事になるが之に相當して高級脂肪酸からセテンに相當するオレフィンを合成する方法として次の如き手段が考へられる。



即ち高級脂肪酸に於ては酸アミドのホフマン分解にてアミンは得られないので脂肪酸中に高温でシリカゲルの如き觸媒を用ひてアンモニヤ瓦斯を吹き込み相當するニトリルとなし、次いで之を還元してアミンとなし(ナイロンの合成法と同じ手段)次に適當の方法で脱アンモニヤを行ふのであつて、筆者は目下研究中でここにその詳細のデーターを述べるまでに至つてゐない事は遺憾に存する。第一級アミンを熱分解するか又は適當な無機酸の鹽として之を加熱分解せしめるとオレフィンの出来る事はすでに古くより知られてゐる所であり<sup>(10)</sup>之については更に後に述べる事とする。

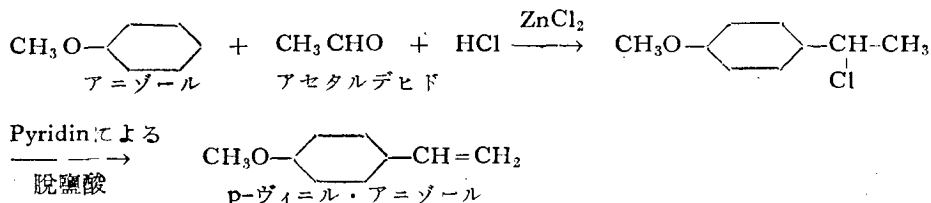
## 6. 第 六 合 成 法



本方法はエチルベンゾールを脱水素觸媒上に600°C位の温度で水蒸氣その他の不活性稀釋劑と共に通過せしめてスチロールを合成する方法であつて未反應エチルベンゾールとスチロールの分離がむづかしい難點があるがスチロールの工業的製造法としては有力な方法である。處が之に相當するカルボン酸よりオレフィンの製造は一寸考へられない事になるがパラフィンの脱水素によるオレフィンの製法が之に相當する事になる。然し之も必ずしも分子の末端に二重結合が出来るとは限らないし脱水素の外に高温の爲種々副分解も起り潤滑油の合成法としては適當とは考へられない。

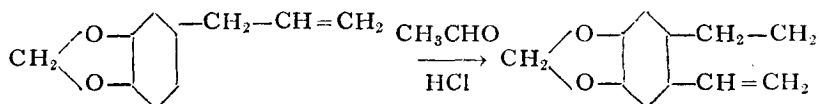
## 7. 第 七 合 成 法

Quelet<sup>(16)</sup>はp-ヴィニルアニソールを合成するのに次の様な簡単な方法で行つてゐる。



本方法は Blanc, Quelet 等がアルデヒド類と鹽酸とによつて巧にクロルアルキル化を行つた有名な反應であるが<sup>(17)</sup>之をスチロール系合成樹脂の製造に應用した例はない筆者は之に着目して本方法を用ひて二、三の新スチロール系合成樹脂の合成を行つた。

#### 實驗(1) Vinylsafrol 及其の重合體



Safrol 31g, Paraldehyd 66g, conc HCl 50g, ZnCl<sub>2</sub> 20g

此の混合物を攪拌しつつ、0°~5°C に於て HCl-Gas を6時間通じ一夜放置、水中に注ぎよく水洗、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>にて乾燥、次にピリジンと壓力釜中にて125-130°Cに加熱、生成物を15mmにて蒸溜す。再溜して147~150°C/15mmの溜分 48gを得、收率(48%)

單量體(Vinylsafrol)……殆ど無色、水より重し、無臭、Vinyl 基の位置は不明なるも沃素價の測定よりVinyl基の入りたる事明なり。

又別にPd觸媒を用ひ沃素添加を行ひその吸収さるる沃素量を測定して本成物は二重結合2個を有する事を確めた。

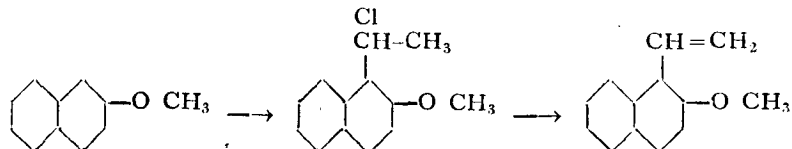
重合體 (110°C附近に50時間を加熱して重合せしむ)

淡褐色透明、やゝ脆弱 軟化點約110°C

芳香族炭化沃素、鹽素化炭化沃素類中には不溶、膨潤す。

アセトン、CS<sub>2</sub>にも不溶、やゝ膨潤す、石油には全く不溶。

#### 實驗(2) 1-Vinyl-naphthol-(2)-methyäther 及其の重合體



β-Naphtholmethyäther 80g (F.72°C), Paraldehyd 120g, conc HCl 5g この混合物を攪拌しつつ、0°~5°CにてHCl-gas を4.5時間通す。氷水に注ぎ、よく水洗しそのまゝピリジンを加へ加壓下に125-130°Cに加熱、15mmにて蒸溜す。再溜して

165~166°/15mmの溜分 40g (收率40%)を得。

單量體、は無色の水より重き油、無臭、此をアセトン中にてKMnO<sub>4</sub>にて酸化しその生成物



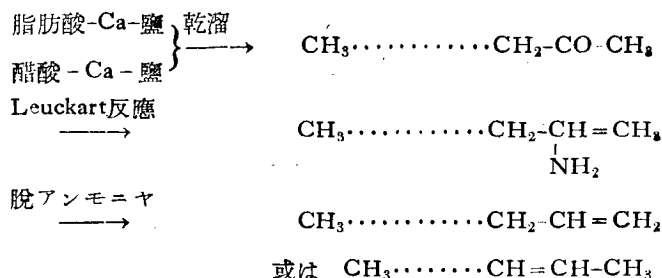


17	磷酸	41	28.1
50	〃	20.5	47.6
55	〃	23.0	48.6
45	硫酸	11.0	28.4
45	ZnCl <sub>2</sub>	15.0	38.7
26	磷酸	12.5g	55.8% (減壓蒸溜を行ふ)

ステロールは溜出液をよく水洗し此を乾燥後再蒸溜して143-147°の溜分を捕集してその收量を測定せるものにしていづれも重合して無色透明の樹脂となる。アミンの鹽は之を7%アルコールにとかしこれに當量の酸を加へ蒸發乾固して作つた。蒸溜の時相當發泡する事あり。

又別に p-トルオールスルホン酸の鹽を作つて約50%の收量にてステロールの得らるゝ事並にβ-アセトナフトンに本方法を應用してβ-ヴィルナフタリンの合成も行つてゐる。

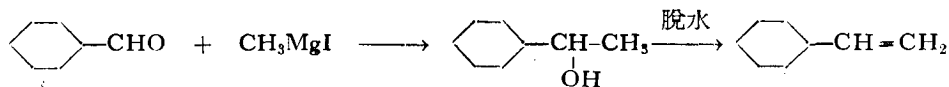
尙本方法に相當する脂肪酸よりセテンに相當する オレフィンの合成法としては次の如き方法が考へられる。



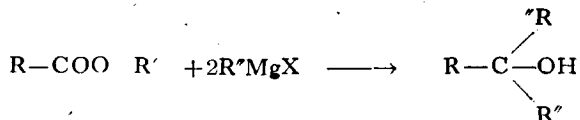
但し本合成法については著者自身も尙未着手である。

## 9. 第 九 合 成 法

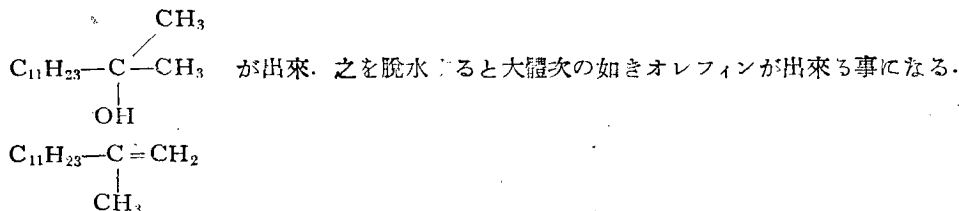
本方法はグリニャー反應を使用するもので、特に別項を設けて説明するまでもない方法であるが。



の如くしてステロールが得られる。勿論ステロールの工業的合成法としては問題にならない方法である。アルデヒドにグリニャー試薬が作用すると一般に第二級アルコールが出来るものであるが脂肪酸のエステルにグリニャー試薬が作用するとケトンを経て一般に第三級アルコールの出来るものである。



従てグリニャー試薬として メチルマグネシウムヨードと取り脂肪酸にラウリン酸を用ふと



著者は實際實驗を試み脱水は $\text{P}_2\text{O}_5$ を用ひて行ひ、沃素價の測定より上記のオレフィンに一致するものを得たが、オレフィンの工業的合成法としてはスチロールの場合と同様に問題にならない。

以上の外 Waterman, C. E. Boord の合成反應を利用するスチロールの合成法等があるが省略する、

以上電氣絶縁材料として重要なスチロールと合成潤滑油の原料として重要なセテンの合成法について相比較検討しつゝ筆者の研究結果も加味して述べた、尙以上の諸成法の外に更に簡單にして收量よき第9, 第10の合成法に到達せんことを念願して研究を續行する一方、スチロールの耐熱性の向上、可塑劑の研究等も相伴つて研究しをり之等の結果については他の機會に發表したこともあるので本日は省略するがスチロールが高周波無線通信用電氣絶縁材料として完全無缺のものとするに邁進したい。一方セテン乃至は潤滑油の合成法については以上單にスチロールの合成法に對應する方法のみについて述べた次第であるが高級脂肪酸に獨特にして之に對應するスチロールの合成法が未だ考へられないといふ方法も二、三あるが之等については他日發表し得る事も出来と思ふ。

以上述べた九種の合成反應の中スチロール又はセテンの合成法としてどれが最適なりや即ち操作最も簡單にして收量最もよく純粹のスチロール乃至はセテンが得らるるや決定に苦しむ所であつて夫々一長一短を伴ふ。之は今日尙合成化學の手段が充分發達しない爲であつて斯道にたづさはる者は更に充分研究して決定的合成法に到達する様に努力しなければならない。

## 文 献

- 1) F. W. Sullivan 外三名, Ind, Eng, Chem., **23** (1931) 604.
- 2) FoldersAdkins, J. Amer. Chem. Soc. **53** (1931), 1095, **54** (1932), 1145; Schrauth, Ber. **64** (1931), 1314; Normann, ang. Chem., **44** (1931) 714
- 3) Kraft, Ber. **16** (1883), 3018; Gault, Aun. Chim. **209** (1924), 12
- 4) C. D. Hurd, I. Amer. Chem. Soc, **60** (1938), 2419
- 5) ミヨシ化學特許
- 6) 日化 **61** (昭15), 980
- 7) 日特. 114485
- 8) 新宮春男特許
- 9) C, 1940: **I**. 1671
- 10) Noller and Dinsmore, J. A. C. S. **54** (1932), 1025
- 11) 山下俊一特許
- 12) D. R. P. 664515, Frdl, **23**, 159; D. R. P. 65378, Frdl. **24**, 1135

- 13) Hakon Lund, Ber. **70** (1937), 1520
- 14) K. Fries, Ber. **65** (1932), 715
- 15) 化学實驗學, 合成編 I. 16頁参照
- 16) Quelet, C. r. **202** (1936), 956; Bl.[5] **7** (1940) 196
- 17) 鶴田禎二, 化学評論, **8** (昭17), 217
- 18) Org. Synth. **17**, 76; A. W. Ingersoll, J. Amer. Chem. Soc, **58** (1936) 1808; B. Schiedt, J. prak. Chem., **157** (1941), 203

第 1 表

	絶縁耐力 KV/mm	體積絶縁抵抗 $\Omega\text{cm}$	透電恒数	力率 $\alpha 10^4$ ( $\tan\delta$ )
フェノール樹脂	10~50	$10^{12}\sim 3\times 10^{16}$	4.5~10	250~2000 100~500( $10^{\infty}$ )
尿素樹脂	18~20	$10^{13}\sim 10^{14}$	5~10	200~500
アルキイド樹脂	15~30 80~100(Film)	$10^{15}\sim 10^{16}$	3~5	140~240
メラミン樹脂	10~20	$10^9\sim 10^{11}$		1000( $10^{\infty}$ ) 700( $10^{\infty}$ )
ステロール樹脂	30~60 80~200(Film)	$10^{16}\sim 10^{18}$ $10^{17}\sim 8\times 10$	2.0~2.6 2.3~3.4	2~3( $10^{\infty}$ ) 1~3( $50^{\infty}$ )
アクリル樹脂	20~45	$10^{12}\sim 10^{16}$	2~3	300~1000 (150~300( $10^{\infty}$ ))
ルビカン	50~55	$10^{18}\sim 10^{15}$	2.95~3.5	7~10( $10^{\infty}$ ) 15~20( $10^{\infty}$ )
オッパノール	>23	$10^{15}\sim 10^{16}$	2.2~2.7	3~5
ナイロン	40~48	$5\times 10^{12}\sim 10^{13}$	5	150~300

第 2 表

各種オレフィンの重合物

	粘 度(セーボルト秒)	粘度指数
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (Äthylen)	$\frac{100^{\circ}\text{F}}{2760^{\circ}}$ $\frac{210^{\circ}\text{F}}{80}$	-150
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ (Propylen)	1083	70
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ (Buten-1)	1754	92
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$ (Buten-2)	1507	81
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ (Penten-1)	1350	94
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ (Penten-2)	1946	93
$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ( $\beta$ -Methyl- buten-1)	3301	108
$\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$ (Trimethyl- äthylen)	1476	70
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (Hexen-1)	1155	92
Octen-1	905	88
Ceten	1774	201
Cyclohexen	4750	83

第 3 表


- (1) 高級アルコールの脱水 高級アルコール 186.3g,  $P_2O_5$  47.2g, 減壓 30~35mm にて脱水蒸溜す, 溜出温度 180°C附近, オレフィの収量 81% (沃素價 12.1)
- (2) オレフィンの重合 12%の $AlCl_3$ (オレフィンに對して)を30分おきに 20°C以下にて添加し添加後 20~25°Cにて3時間, 50°Cにて5時間, HCl, 水, NaOH, 水にて順次洗滌, 脱水, 重合油 酸價 0.2, 鹼化價 1.2, 沃素價 38.6(Wijs)
- (3) 酸性白土處理 10%白土を加へ 250°Cにて5時間處理, 濾過 酸價 0, 鹼化價 0, 沃素價 13.67
- (4) トッピング 3~4mm 減壓下に 氣温250°Cまで溜出せしむ  
溜出油 46%, 殘油 54%(酸價 0, 鹼化價 0, 沃素價 9.06)  
凝固點 -38~-40°C 殘炭 0.12%, 引火點 242°C  
セーボルト粘度 210°F, 91秒, 1000°F, 726 粘度指數 124
- (5) 酸化試験 殘炭 0.88%, 粘度増進率 2.61倍
- (6) 水素添加後の酸化試験 殘炭 0.43 / 2.4倍

第 4 表

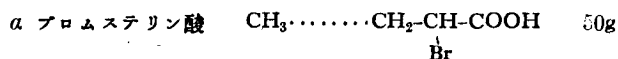
Kraft分解 セチルアルコールパルミチン酸エステルについて

壓	760mm	600	500	400	300	200	20
全溜出分 収量	85.5%	89.0	87.8	88.3	91.5	92.5	87.5
酸 價	76.6	75.4	76.3	78.6	64.9	61.4	43.3
鹼 化 價	86.9	97.5	108.7	101.6	103.0	105.5	95.0
エ ス テ ル 價	10.3	22.1	32.4	23.0	43.1	44.1	51.7
沃 素 價	69.5	66.1	67.4	64.7	58.8	55.0	44.8
不 鹼 化 物							
壓	760mm	600	400	300	200	20	
收 量	52%	50.5	48.8	54.2	54.9	52	
沃 素 價	71.8	79.3	77.2	71.8	99.0	71.5 <sup>1</sup>	

第 5 表 W. J. Hickinbottom, Reactions of org. Comp. 205

- $CH_3 \cdot COOH$  390°まで加熱しても變化せず
- $HOOC \cdot CH_2 \cdot COOH$  融點136°に於て醋酸と $CO_2$ とに分離す  
マロン酸
- $CH_2 \cdot COOH$  蒸溜すれば酸無水物となる
- $CH_2 \cdot COOH$  琥珀酸
- $NO_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$  室温にて $CO_2$ を失ひニトロメタンを生ず
- - $CH_2 \cdot COOH$  350°~375°に數時間加熱すれば, 75%トルオールとなる  
フェニル醋酸
- $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} CH \cdot COOH$  220~230°にて $CO_2$ を放ちフルオレンとなる  
 $C_6H_4$
- $Cl_3 \cdot C \cdot COOH$  アルカリ溶液を加熱すればクロロホルムと $CO_2$ とに分解す  
三クロル醋酸
- その他 Furancarbonsäure, Anthracencarbonsäure-(9)
- Acetondicarbonsäure 等  $CO_2$ を分解放出し易き例は枚舉のいとまない程である。

第 6 表



融點 44.5~45.7°, 沃素價 1.0

ビリヂン (沸點 115~136°) 25g

混合物を先づ140~145°に4時間加熱す，此時CO<sub>2</sub>を殆ど定量的に放出して逆石鹼を生ず(少量のサンプルを水中に投ずれば透明に溶解し起泡す)次に270°に4時間加熱すればオレフィンとビリヂンの臭化水素酸鹽(冷却後容器の底にかたまる)に分解す。

水洗してビリヂン鹽を去りオレフィンを脱水す，その收量31g(計算値原料を純ステアリン酸と假定すれば約33g)にして，その酸價 2.24，鹼化價 5.61，沃素價 87.54 (C<sub>17</sub>H<sub>34</sub>としての計算値106.7)なり。

$\alpha$ -クロルステリアン酸にては收量やや悪し，このオレフィンを精製して無水鹽化アルミニウムにて重合すれば潤滑油を得。

ビリヂン鹽はアルカリにて遊離せしめ回収し繰返して使用する。